

(19) The Japanese Patent Office

Patent Publication

(11) Publication No. 50-30039

(44) Publication date: September 27, 1975

(54) entitled: A process for producing hydrotalcite

(21) Japanese Patent Application No. 42-45658

(22) Filing date: July 17, 1967

(72) Inventor(s): Teruhiko Kumura, et al

(71) Applicant: Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

(57) Claim:

1. A process for producing hydrotalcite comprising reacting a water-soluble aluminum salt or an aluminate selected from aluminum sulfate, aluminum acetate and alum, with a water-soluble magnesium salt in an aqueous solution by adding an alkali carbonate or both an alkali carbonate and a caustic alkali, while maintaining the pH of the resulting reaction mixture at 8.0 or more.

特 許 公 報

昭50-30039

④ 公告 昭和50年(1975) 9月 27日

特許庁内整理番号

発明の数 1

(全 3 頁)

1

⑨ ハイドロタルサイトの製法

審 判 昭 4 7 - 1 9 4 4
① 特 願 昭 4 2 - 4 5 6 5 8
② 出 願 昭 4 2 (1 9 6 7) 7 月 1 7 日
③ 発 明 者 玖村照彦
高松市星島西町字丸山 5 0 2
同 内藤俊男
高松市星島西町 4 4 2
④ 出 願 人 協和化学工業株式会社
東京都中央区日本橋茅場町 2 の 20
⑤ 代 理 人 弁理士 小林正雄

発明の詳細な説明

本発明は制酸剤又は薬用賦形剤として有用なハイドロタルサイト又はこれを主成分とする生成物の製法に関する。

理想的制酸剤の条件としては、速効性であつて、服用後胃液の PH を 1 分以内に 3 程度まで上昇せしめ、かつ PH 3 ~ 5 の間に長時間保つこと、過剰に服用しても胃液をアルカリ性としな

いこと、便秘、下痢、アルカローシスなどを起こさないこと、ペプシンにより制酸性が阻害されないこと、水分や温度により制酸性が変化しないこと等があげられている。
これらの条件に適するものとして従来は水酸化アルミニウムを中心として制酸剤の探究が行なわれた。しかるに水酸化アルミニウム・ゲルの製造直後のものは X 線的無定形で、酸に対する反応性もよく、ペプシンによる阻害も少ないが、時日の経過と共に又は乾燥品とした場合に対酸反応性が低下し、ペプシンによる阻害の増大がみられ、また結晶化するものが多い。これを防止ないし抑制するため有機酸、アミノ酸、蛋白質、糖類等を加える方法のほか、いわゆる共沈系制酸剤も開発されたが、これらの方法では制酸性のないもの又はこれを低下させるものを添加するため製品は高価

2

となり、かつ 1 g 当りの制酸性が低下する。また水酸化アルミニウムの経時間的な対酸反応性の低下の防止も充分とはいえない場合もある。

本発明者らは、水酸化アルミニウム・ゲルのように無定形ではなく、結晶性物質である合成ハイドロタルサイトが上記の欠点を有せず、理想的制酸剤に近いことを見出した。

ハイドロタルサイトは $Mg_6 Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ なる組成の鉱物であるが、従来ハイドロタルサイトの製造については、酸化マグネシウムと γ -アルミナとの混合物又は硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムとの混合物からの熱分解生成物に、ドライアイス又は炭酸アンモニウムを添加し、32.5℃以下で全圧力 13.6 ~ 136.0 気圧の加圧下に合成する方法が発表されている (Am. J. Sci., Vol. 251, 350 ~ 353 (1953))。

本発明者らは、先にハイドロタルサイトの合成方法として、アルミニウム源としての水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウム・炭酸アルカリ複合体あるいは反応に際してこれらを生成する物質と、マグネシウム源としての酸化マグネシウム又は炭酸マグネシウムあるいは反応に際してこれらを生成する物質とを混合して加熱反応せしめ、その際 CO_2 を含まない原料を用いた場合は炭酸ガス又は炭酸塩を添加することによる方法を見出した。

本発明はその改良方法であつて、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウムおよび明ばんを選ばれる水溶性のアルミニウム塩又はアルミン酸塩と水溶性マグネシウム塩を、水溶液中で、炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリを添加して反応せしめ、その際反応混合物の PH を 8.0 以上に保つことを特徴とする、ハイドロタルサイトの製法である。

本発明において水溶性アルミニウム塩としては、たとえば硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、

3

明ばん等が用いられ、アルミン酸塩としてはたとえばアルミン酸ソーダが用いられる。水溶性マグネシウム塩としては、たとえば塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、重碳酸マグネシウム等が用いられ、マグネシウム源として苦汁をそのまま又は5精製して用いることもできる。

本発明を実施するに際しては、原料物質の比率（AlとMgは原子比、CO₂はモル比）をAl:Mg=1:2/3~8とすることが有利で、1:2~4特に1:3が好ましい。Al:Mg:CO₂=2:6:1以上が好ましく、2:4/3:1/9~2:16:1でも50%以上の含有率でヒドロタルサイトが生成する。アルミニウム源とマグネシウム源とはそれぞれ別個の水溶液とするときは、その一方又は両方の溶液に炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリを添加して反応を行なうことができる。

反応時のPHは8.0以上に保つことが必要で、混合液のPHを適当に選ぶことにより不純物の量をより少なくすることが可能である。たとえば20Al:Mgの原子比が1:3以上である場合は連続反応でPHを低くすることによつて過剰のマグネシウム分の沈殿を抑制し、またAlの割合がより大きい場合は、PH12以上で連続反応させることにより不純物としてのアルミニウム分の沈殿25を抑制することができる。なおアルミン酸塩溶液を用いるときは、その安定な水溶液として存在するために必要な苛性アルカリ及び炭酸イオンを溶解含有させておくことが有利である。反応温度は0~150℃が適当である。

原料として硫酸アルミニウムと塩化マグネシウムを用いる場合には、それらの溶液から得られた混合溶液を、一定の流量で炭酸ソーダ又は炭酸ソーダおよび苛性ソーダの混合水溶液と連続的に接触させて反応させると、注加と同時に白色の沈殿35を生じ、注加を続けるうちに浮遊し易い粒子が形成される。炭酸ソーダおよび苛性ソーダは、硫酸アルミニウム溶液と塩化マグネシウム溶液の一方又は両方あるいはそれらの混合溶液に添加しておくこともできる。反応終了後の懸濁液中には硫酸40塩、塩化物等の不純物が含まれるので、十分に母液を除去したのち水洗、乾燥して製品とする。

反応は回分法で行なつてもよいが、原料がいずれも水溶液として用いられるので、たとえばオー

4

バーフロー装置などを用いて連続的に反応を行なうことが実用的で効率もよく、操作の制御及び浮過洗浄が容易で、かつ製品の嵩などの物性の調整が可能となるなどの点で好ましい。

アルミニウム源としてアルミン酸塩を使用する場合には、水溶性アルミニウム塩と苛性アルカリとからアルミン酸塩溶液を調整するか、又は苛性アルカリに可溶性難溶性アルミニウム化合物たとえば水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム・炭酸ソーダ複合体などと苛性アルカリとの反応により、溶液を調製することができる。この際ヒドロタルサイトの生成反応に必要な苛性アルカリ及び炭酸根の全量を前もつてアルミン酸塩溶液に加えておいてもよく、また反応槽中で混合してもよい。このようにして生成したアルミン酸アルカリの水溶液と水溶性マグネシウム塩の溶液又は苦汁を攪拌しながら混合反応せしめ、以下前記と同様に処理する。

本発明によつて得られるヒドロタルサイトは、マグネシウム含量が多いにもかかわらずその1gを水50mlに懸濁させた液のPHは8.4~9.0でN/10塩酸100ml中に2gを投入したときのPHは5~6である。また人工胃液（0.068N塩酸）150ml中にその1gを投入し、10分間攪拌したのち毎分2mlの割合で連続的に人工胃液を注加すると、10~30秒でPHは3.0に達し、最高PHは4.1、PH3.0以上を保持する時間は約2.5時間で、制酸剤としてきわめて優れている。また本物質は錠剤等に成形する場合に低圧でも高い硬度を与え得る利点を有し、また賦形剤としても有用である。本物質のX線回折図は従来のヒドロタルサイトのそれと一致する。

次にASTMカードによる従来のヒドロタルサイトと本発明によつて得られる生成物との比較を示す。なおdは面間隔である。

5

6

ASTMカードによる
ハイドロタルサイト

本発明による生成物

d Å	d Å
7.69	7.75
3.88	3.89
2.58	2.59
2.30	2.30
1.96	1.96
1.53	1.53
1.50	1.50

実施例 1

硫酸アルミニウム及び塩化マグネシウムを水に溶解して1ℓ中にアルミニウムを Al_2O_3 とし10.2g、マグネシウムを MgO として24.2g含有する溶液となし、一方1ℓ中に苛性ソーダ40g及び炭酸ソーダ35gを含有する水溶液を調製し、前者を16.7ml/分、後者を25ml/分の流量で、1.2ℓの液量を保ちつつオーバーフローする反応槽に攪拌しながら同時に連続的に送入する。混合液のPHは10.4となる。室温で3時間反応を行なったのち全反応懸濁液を濾過し、得られた固形物質を6ℓの水で洗浄し、150℃以下で乾燥すると、生成物210gが得られる。その分析値及び制酸度は次のとおりである。 MgO 5.98モル、 Al_2O_3 1.00モル、 CO_2 1.43モル、制酸度258ml。

実施例 2

1ℓ中にアルミニウムを Al_2O_3 として13.0g、ナトリウムを Na_2O として47.3g、炭酸塩を CO_2 として6.6g含有するアルミン酸ソーダ溶液を、水液化アルミニウム、苛性ソーダ及び炭酸ソーダを用いて調製する。一方1ℓ中にマグネシウムを MgO として20.1g含有する塩化マグネシウム溶液を調製し、アルミン酸ソーダ溶液を19.6ℓ/分、塩化マグネシウム液を30.0ℓ/分の流量で同時に反応槽に送入する。混合液のPHは10.5である。攪拌混合しながら25℃で連続的に反応させたのち、反応液を1.5Klの液量でオーバーフロさせる。5時間後に反応懸濁液を濾過水洗し、150℃以下で乾燥すると生成物470Kgが得られる。その分析値及び制酸度は次のとおりである。 Al_2O_3 1.00モル、 MgO 5.88モル、 CO_2 1.12モル、制酸度285ml。

⑤特許請求の範囲

1 硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウムおよび明ばんから選ばれる水溶性のアルミニウム塩又はアルミン酸塩と水溶性マグネシウム塩を、水溶液中で炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリを添加して反応せしめ、その際反応混合物のPHを8.0以上に保つことを特徴とするハイドロタルサイトの製法。

⑥引用文献

英国特許 905427